STATENS VÄXTSKYDDSANSTALT
MEDDELANDE N:r 36

FÖRGIFTNING AV VÄXTER

GENOM ETT FLUORHALTIGT TRÄ-IMPREGNERINGSMEDEL

AV

H. EKSTRAND

Med 5 tabeller och 6 figurer i texten

ZUSAMMENFASSUNG IN DEUTSCHER SPRACHE





STOCKHOLM 1941

STATENS VÄXTSKYDDSANSTALT
MEDDELANDE N:r 36

FÖRGIFTNING AV VÄXTER

GENOM ETT FLUORHALTIGT TRÄ-IMPREGNERINGSMEDEL

AV

H. EKSTRAND

Med 5 tabeller och 6 figurer i texten

ZUSAMMENFASSUNG IN DEUTSCHER SPRACHE



STOCKHOLM 1941
EMIL KIHLSTRÖMS TRYCKERI A.-B.
13020

INNEHÅLL:

Inledning.

I september år 1936 inlämnades till växtskyddsanstaltens botaniska avdelning från en handelsträdgård i Stockholms närhet ett prov (prov nr 1) av liljekonvaljer, vilka visade tydliga symtom av förgiftning. I denna trädgård, där stora drivningar av liljekonvaljer göras under hösten—våren, hade enligt uppgift ej förut någonsin förekommit liknande skador. Konvaljedrivningen hade försiggått i två växthus, och i det ena av dessa hade en del trävirke bl. a. i borden, på vilka konvaljedrivningen skett, behandlats med ett träkonserveringsmedel, Fluralsil. Endast i det senare växthuset förekommo sådana skador, som provet utvisade, varav kunde slutas, att träkonserveringsmedlet sannolikt varit orsaken därtill. För att verifiera detta gjordes först ett helt litet försök, och därefter ytterligare några för att närmare utreda skadorna. Före redogörelsen för dessa försök bör emellertid något ytterligare nämnas om förgiftningsskadorna och deras uppträdande samt om det impregneringsmedel, som förorsakar dem.

Enligt uppgift av ifrågavarande odlare blev hela det efter trävirkets impregnering först drivna konvaljepartiet fullständigt förstört. En del plantor gingo ej alls upp och av dem, som utvecklades, var huvudmassan ur handelssynpunkt oduglig, i det att knoppar och blommor stannade på tidigt stadium och vissnade. I lindrigare fall kunde blomställningar och blommor vara normala, men i spetsen på så gott som alla blad uppträdde torra, bruna partier av större eller mindre omfattning. Följande drivning blev något bättre, men framför allt visade sig fortfarande skadorna på bladen (prov nr 2).

För att försöka förhindra förgiftningsskadorna belades borden därefter med eternitplattor, men trots detta återkommo skador på bladen av konvaljerna. Större delen av det med Fluralsil impregnerade trävirket borttogs, varefter skadorna blevo mindre, men på våren ökades de åter. Den 12 april 1937 inlämnades till anstalten ett nytt prov för undersökning (prov nr 3). De skadade plantorna företedde fortfarande på bladen likadana bruna fläckar, som förekommit tidigare och i de vid anstalten utförda försöken. Detta senare prov bestod av konvaljeplantor från två skilda partier, som drivits samtidigt. Av dessa båda skilda partier skedde även drivning i det andra växthuset, där trävirket ej impregnerats med Fluralsil, och i detta växthus förekommo inga liknande skador, liksom tidigare varit förhållandet. Att även nu förgiftningsskada förelåg, var tydligt.

Den 19 oktober 1937 inlämnades ytterligare ett prov till växtskyddsanstalten, fortfarande med samma skador på bladen (prov nr 4).

Impregneringsmedlet Fluralsil.

Fluorföreningar ha sedan länge använts som konserveringsmedel för virke och visat god effekt mot diverse rötsvampar. Det finnes ingen anledning att här närmare ingå på litteraturen därom. Det impregneringsmedel, varom här är fråga, Fluralsil, tillverkas sedan lång tid tillbaka av en tysk firma och användes som murkonserverings- och träimpregneringsmedel samt rekommenderas bl. a. för virke till växthus och drivbänkar. Den svenska generalagenturens prospekt åtföljes bl. a. av flera intyg i översättning angående prövningar av medlet, vilka utförts av tyska experter på sådana impregneringsmedel, och i ett av dessa säges (sid. 19) »— — — preparatet Fluralsil består huvudsakligen av en lösning av neutrala kisel-fluorsyresalter av 35° Be, som innehåller endast ringa mängd fri syra, vilken är nödvändig för att förhindra hydrolys».

Enligt muntligt meddelande av civiling. T. WIJKSTRÖM vid dåvarande Centralanstaltens för försöksväsendet på jordbruksområdet kemiska avdelning hade han för Ingenjörsvetenskapsakademiens räkning tidigare analyserat Fluralsil och funnit, att preparatet bestod av zinkkiselfluorid, $ZnSiF_6$. Han gjorde kontrollanalys av det preparat, som använts i förutnämnda trädgård, och fann, att det var fullkomligt identiskt med det av honom förut undersökta.

Vidare står det i prospektet (sidan 20): »Fluralsil är fullkomligt giftfritt; i Fluralsil-impregnerade behållare kan t. ex. fiskodling utan fara äga rum. Likaså har genom ingående och långvariga vetenskapliga undersökningar fastställts, att med Fluralsil impregnerat trävirke icke på minsta sätt skadar de för jorden nödvändiga maskarna eller de odlade växterna». — »Fluralsil äger en mycket hög bakteriedödande och desinficerande verkan och lämpar sig därför såsom utrotnings-, skydds- och förebyggande medel mot svampbildningar av alla slag». — »Fluralsils svampdödande och i sällsynt hög grad desinficerande verkan gör det slutligen till ett förstklassigt medel till förhindrande och utrotning av träsvamp samt till konservering och härdning av trä mot allt slags fläckröta eller torröta» (sid. 25). — »Vidare fastställdes genom mikroskopisk undersökning av träets yta, att Fluralsillösningar av 10 procents styrka och däröver åstadkommit utfällning av små rombiska kiselkristaller inuti trakeiderna i träet till ett djup av 3 à 4 mm. — — —» (sid. 26).

På sid. 12 i prospektet säges, att »Fluralsil blir genom kemiska omvandlingar bundet vid träet på sådant sätt, att det är praktiskt taget omöjligt att urlaka».

Vid försök har det visat sig, »att redan en 10 % Fluralsil-lösning varit tillräcklig för att skydda mot angrepp av träsvamp. I värsta fall uppstod endast en mycket lätt, betydelselös mögelbildning» (sid. 26).

Av undersökningarna av de inlämnade proven och av de upplysningar, som erhöllos i samband med dem, framgick emellertid, att en del av uppgifterna i prospektet ej voro fullt riktiga, i det att förgiftningsskador hade uppkommit hos en del växter vid användningen av preparatet för konservering av trävirket i ovannämnda växthus. På grund av medlets sammansättning kunde tänkas, att förgiftningarnas orsaker voro dels fluor- och zinkföreningar i vattenlöslig form, dels fluorföreningar i gasform, vilka vid den eventuella förkislingen av träet kunde uppkomma genom sönderdelning av det i impregneringsmedlet ingående fluorsaltet.

Förgiftning genom vattenlösliga beståndsdelar av impregneringsmedlet.

Försök 1.

Det första försöket, som gjordes, var ganska litet och bestod endast av en obehandlad och en med Fluralsil behandlad trälåda. Den impregnerade lådan hade i enlighet med bruksanvisningen strukits två gånger med en lösning av 100 gr Fluralsil löst i 1 liter vatten. Efter den första strykningen fick lådan torka ordentligt, innan den andra strykningen gjordes, varefter den ånyo fick torka, innan den användes.

I varje låda planterades en bunt, d. v. s. 25 st. konvaljeplantor i torvströblandad sand. Lådorna sattes sedan i skilda växthuskammare, och drivning skedde, som brukligt är, vid c:a 20° temperatur. Lådorna stodo först skuggade, och då plantorna kommit tillräckligt långt, utsattes de för full belysning. Även i följande försök skedde drivningen på samma sätt och vid samma temperatur.

I den obehandlade lådan utvecklades konvaljeplantorna normalt. I den med Fluralsil behandlade lådan visade sig emellertid ganska snart på knoppfjällen bruna fläckar, som sedan i många fall fingo ett överdrag av *Penicillium*-mögel. En del plantor blevo förkrympta och några utvecklades ej alls. De plantor, som utvecklades någorlunda normalt, hade bruna fläckar i övre delen av bladen. Resultatet av drivningen i denna låda var således plantor, som överensstämde med det först inlämnade provet, men om detta verkligen berodde på Fluralsil-behandlingen av lådträet eller på att den bunten, som använts i denna låda, bestod av konvaljegroddar, som skadats av någon annan orsak, kunde naturligtvis med säkerhet ej avgöras, då inga upprepningar av försöket gjorts. För att avgöra detta gjordes ett nytt försök.

Försök 2.

Till det andra försöket användes 6 st. något mindre lådor än i det föregående och 2 större lådor. Av lådorna behandlades hälften med Fluralsil

Tab. 1. Fördelning av liljekonvaljeplantorna från de olika buntarna i lådorna i försök 2.

Bunt	Små lådor		Stora lådor		Hela antalet plantor
	Impregn.	Obehandl.	Impregn. Låda 7	Obehandl. Låda 8	
1	16 (låda 1)	—	5	4	25
2	16 (» 2)	—	4	5	25
3	16 (» 3)	—	5	4	25
4	—	16 (låda 4)	4	5	25
5	—	16 (» 5)	5	4	25
6	—	16 (» 6)	4	5	25
S:a plantor	48	48	27	27	150

på samma sätt som förut två gånger med en lösning av 100 gr Fluralsil i 1 lit. vatten. Till försöket användes 6 buntar liljekonvalje»groddar» om 25 st. vardera. För att eliminera eventuella störningar av att buntarna skulle kunna vara av olika kvalitet, fördelades konvaljerna så som tabell 1 visar.

Lådorna ställdes sedan i skilda växthuskammare och drivningen försiggick som i föregående försök. Försökstiden var den 19 okt. till den 7 nov. (föregående försök 28 sept.—17 okt.) 1936. Liksom i föregående försök framträdde i de Fluralsil-behandlade lådorna förgiftningssymtom ganska tidigt; då skuggningen borttogs, voro de redan mycket tydliga. Någon skillnad i förhållandena mellan de olika buntarna förefanns ej. I de obehandlade lådorna fanns icke en enda oduglig eller skadad planta, under det att i de behandlade lådorna de flesta plantorna voro med eller mindre förstörda. Fig. 1 visar ett par lådor från detta försök. Skillnaderna i plantornas uppkomst och utveckling i den Fluralsil-behandlade (a) och den obehandlade lådan (b) synes utan vidare. På plantorna i den impregnerade lådan framträda även här och där fläckarna på knoppfjäll och blad.

I de impregnerade lådorna visade sig, att konvaljeplantornas rötter och jordstammar till mycket stor del voro skadade eller döda och angripna av *Penicillium,* vilket även hade iakttagits i föregående försök.

Försök 3.

På begäran av representant för generalagenturen för Fluralsil gjordes ett nytt försök, och då medtogos utom lådor, som använts i föregående försök, även lådor, som efter impregnering och torkning avtvättats på ytan för att



a b

Fig. 1. Två konvaljelådor från försök 2, a. impregnerad med Fluralsil, b. obehandlad.
Foto H. EKSTRAND.

borttaga eventuellt på ytan utkristalliserat lösligt salt. I detta försök ingingo sålunda:

1) nya, obehandlade lådor;
2) obehandlade lådor, som använts vid det närmast föregående försöket;
3) nya lådor, som strukits med Fluralsil första gången den 10 och andra gången av 14 nov. Efter varje strykning hade lådorna fått torka;
4) nya lådor, som impregnerats såsom de föregående och därefter den 19 nov. avtvättats inuti och utanpå med vatten, varefter de ånyo fått torka;
5) lådor, som på samma sätt behandlats före och använts vid det närmast föregående försöket.

Drivningen skedde på fullkomligt samma sätt som i de båda föregående försöken, och försökstiden var 23 nov. till den 14 dec. samma år. På fig. 2 synes en impregnerad och en obehandlad låda från detta försök 12 dagar efter försökets början. I den impregnerade lådan äro plantorna ojämnt uppkomna, under det att de i den obehandlade äro fullkomligt jämna. Skillnaderna blevo sedan ytterligare förstärkta, i det att vid försökets fortsättning plantorna i de Fluralsil-behandlade lådorna ej växte mycket mera



Fig. 2. Två lådor konvaljer från försök 3 efter 12 dagar, a. impregnerad med Fluralsil, b. obehandlad.

Foto H. EKSTRAND.

— endast blomställningarna sträcktes något och knopparna slogo i en del fall ut — under det att plantorna i de obehandlade lådorna växte ut fullkomligt normalt. Vid försökets avslutning var utseendet fullkomligt detsamma som i fig. 1 från försök 2.

Redan efter några dagar framträdde på knoppfjällen hos de plantor, som stodo i de impregnerade lådorna, bruna fläckar, vilka i de flesta fall senare erhöllo ett överdrag av mögel (*Penicillium sp.*). Samma förhållande hade som förut nämnts iakttagits i de första försöken. Liksom i dessa blevo en del plantor i de impregnerade lådorna förkrympta och hade dåligt utvecklade blommor, i en del fall gulnade blommorna och torkade i förtid, men hos andra plantor framträdde förgiftningssymtomen endast som brunfärgade fläckar i spetsen av bladen. I de obehandlade lådorna visade sig inga som helst förgiftningssymtom på plantorna. Resultaten av försöket framgår av tabell 2.

En omständighet, som frapperade i de två första försöken, var, att i de impregnerade lådorna rötterna och rotstockarna hos en del av konvaljeplantorna till stor del voro döda och angripna av mögel (*Penicillium sp.*). I försök 3 var förhållandet detsamma, och här avräknades de plantor, som uppvisade sådana skador på de underjordiska delarna; tabell 3 visar förekomsten av sådana. Av denna tabell framgår, att impregneringsmedlet otvivelaktigt hade skadat de underjordiska delarna av plantorna. Jämför man denna tabell med den förra, framgår vidare, att symtomerna på de ovanjordiska delarna, även om de ej voro en följd av dem, stodo i samband med dessa skador på de underjordiska delarna. Förekomsten av *Penicillium*-möglet var endast sekundär på de av impregneringsmedlet skadade eller dödade delarna.

Tab. 2. Resultat av försök n:r 3 med drivning av liljekonvaljer.

Nr	Lådornas behandling	Antal plantor				
		Normalt uppkomna		Dåliga eller sjuka	Förkrympta, d. v. s. med starka förgiftn.-skador	Hela antalet
		Friska	Med bruna bladspetsar			
1	Obehandlad, ny	20 (+ 2)	—	3	—	25
2	» »	18 (+ 1)	—	6	—	25
3	» »	23 (+ 1)	—	1	—	25
	Summa	61 (+ 4)	—	10	—	75
4	Obehandlad, från föreg. försök	11 (+ 2)	—	3	—	16
5	» » » »	16	—	—	—	16
6	» » » »	13	—	3	—	16
7	» » » »	19	—	6	(2)	22
	Summa	59 (+ 2)	—	12	(2)	75
8	Impregnerad, ny	9 (+ 1)	2	2	11	25
9	» »	2	11	5	7	25
10	» »	3	13	—	9	25
	Summa	14 (+ 1)	26	7	27	75
11	Impregnerad och tvättad, ny ...	2	9	5	9	25
12	» » » » ...	3	4	6	12	25
13	» » » » ...	6	7	4	8	25
	Summa	11	20	15	29	75
14	Impregnerad, från föreg. försök	7	6	3	—	16
15	» » » »	9	4	3	—	16
16	» » » »	2	6	5	3	16
	Summa	18	16	11	3	48

Anm. Tyvärr tycktes de i detta försök begagnade konvaljeplantorna ej ha varit av prima kvalitet, då en del skador uppträdde, som ej visat sig i de föregående försöken. I tabellens första sifferkolumn stå några siffror inom parentes, dessa beteckna plantor, som f. ö. voro friska men ej hade några blomanlag. Den tredje sifferkolumnen upptager plantor, som hade ett sjukligt utseende och som gulnade för tidigt; att dessa plantor ej utvecklades normalt, kan ej sättas i samband med den av impregneringsmedlet åstadkomna förgiftningen utan måste ha haft andra orsaker. I en av de i föregående försök begagnade obehandlade lådorna funnos även två förkrympta plantor (4:de kolumnen). Orsaken till att dessa ej gått upp var med säkerhet ej heller förgiftning, då de icke hade vare sig skadade rötter (se nedan) eller visade några av de i de Fluralsil-behandlade lådorna uppträdande förgiftningssymtomen.

Tab. 3. Förekomst av Penicillium sp. på rötterna av konvaljeplantorna i försök 3.

Nr	Lådornas behandling	Antal plantor					
		Antal plantor med skadade och av *Penicillium sp.* angripna rötter				Antal utan skador på rötterna	Hela antalet
		Normalt uppkomna		Dåliga eller sjuka	Förkrympta		
		Friska	Med bruna bladspetsar				
1	Obehandlad, ny	—	—	—	—	25	25
2	» »	—	—	—	—	25	25
3	» »	—	—	—	—	25	25
	Summa	—	—	—	—	75	75
4	Obehandlad, från föreg. försök	—	—	—	—	16	16
5	» » » »	—	—	—	—	16	16
6	» » » »	—	—	—	—	16	16
7	» » » »	—	—	—	—	27	27
	Summa	—	—	—	—	75	75
8	Impregnerad, ny	2	—	—	11	12	25
9	» »	—	4	5	7	9	25
10	» »	—	5	—	9	11	25
	Summa	—	9	5	27	32	75
11	Impregnerad och tvättad, ny	1	4	—	9	11	25
12	» » » »	—	1	6	12	6	25
13	» » » »	—	2	4	8	11	25
	Summa	1	7	10	29	28	75
14	Impregnerad från föreg. försök	—	—	—	—	16	16
15	» » » »	—	1	—	—	15	16
16	» » » »	—	1	—	3	12	16
	Summa	—	2	—	3	43	48

Tabellerna visa således, att i de obehandlade lådorna inga blad med bruna bladtoppar, inga förkrympta plantor eller plantor med skadade rötter förekommo, under det att i de impregnerade lådorna dessa skador förefunnos på flertalet plantor. I de förra erhöllos 81 och 79 %, men i de senare endast 19, 15 resp. 38 % prima plantor.

Vad som ytterligare bekräftade, att förgiftningsskador förelågo, var, att de mest skadade plantorna till största delen stått i de närmast väggarna liggande delarna av lådorna.

De här gjorda försöken visade, att impregneringsmedlet Fluralsil ej helt och hållet bindes i träet, utan en del av beståndsdelarna kunna lösas ut eller frigöras ur träet och verka som gift på plantorna. Vidare visade de, att vid upprepad användning av samma impregnerade material ytterligare en del kan lösas ut och åstadkomma förgiftning ehuru svagare än då impregneringen är ny (38 mot 19 resp. 15 % prima plantor).

Avtvättning av det på ytan av träet eventuellt utkristalliserade impregneringsmedlet var fullkomligt betydelselös.

Försök 4.

Från samma trädgård, där de nämnda skadorna på liljekonvalj hade inträffat, inlämnades till anstalten även prov av *Begonia* (Juvel) med skador, som måste tydas som förgiftningsskador. Hos dessa begonior voro bladkanterna och en del partier mellan nerverna mer eller mindre skadade. De hade drivits i samma hus, där konvaljerna odlats, och krukorna hade stått på de Fluralsil-impregnerade borden.

Fig. 3 visar två blad av Begonia från detta växthus. Bladkanterna äro slappa och något missfärgade, under det att mittpartiet ännu är turgescent och oskadat.

Ett litet försök gjordes med samma *Begonia*-sort på så sätt att krukorna ställdes på plankbitar, som impregnerats med Fluralsil på samma sätt som lådorna i föregående försök. Försöket igångsattes i slutet av november 1936 och stod i omkring 6 veckor. Någon skillnad mellan plantorna på de

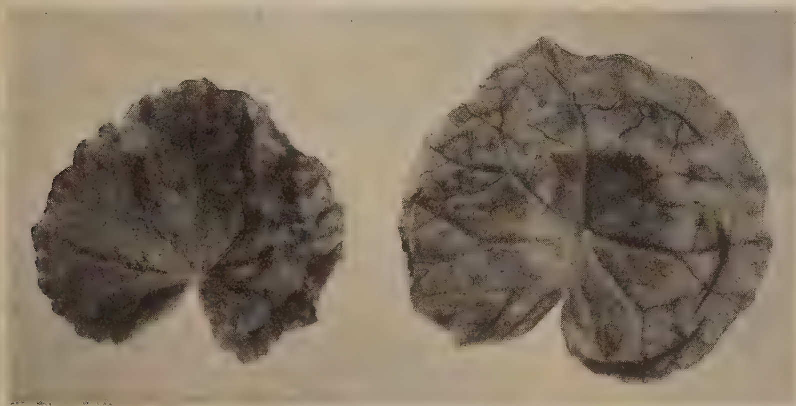


Fig. 3. Gasskada. Två blad av *Begonia* (Juvel) från det växthus, där förgiftningsskador av Fluralsil uppträdde.

Foto H. EKSTRAND.

behandlade och obehandlade plankorna visade sig endast däri, att på en planta en del döda partier uppkommo i kanten av ett par blad, vilket möjligen kunde tydas som förgiftningssymtom. Någon upptagning av impregneringsmedlet genom krukbottnarna kunde således ej påvisas. Till detta försök återkommer jag nedan, då de nämnda skadorna i växthuset måste tydas såsom åstadkomna genom flyktiga fluorföreningar.

Försök 5.

I trälådor, som behandlats liksom konvaljelådorna, såddes havre i vanlig åkerjord. Försöket, som pågick i 6 veckor, visade ingen skillnad mellan plantorna i behandlade och obehandlade lådor. Någon förgiftning kunde följaktligen ej påvisas, varför jag ej ingår på någon närmare redogörelse för detta försök.

Försök 6.

För att närmare utreda orsakerna till förgiftningarna utfördes ytterligare ett försök med liljekonvaljer. Detta försök gjordes liksom de föregående med obehandlade och med Fluralsil-behandlade trälådor. Fluralsil-behandlingen var densamma som förut. Obehandlade och Fluralsil-impregnerade lådor sattes som då i skilda växthuskammare. Försökstiden var 19 okt.—4 nov. 1937. I de obehandlade lådorna voro alla konvaljeplantorna liksom i föregående försök fullt normala och utan några som helst spår av skador, under det att i de Fluralsil-impregnerade lådorna starka förgiftningssymtom av samma slag som de förut beskrivna uppträdde. Av olika delar av plantorna i de behandlade lådorna liksom av motsvarande delar av plantorna i de obehandlade togos prov för analys.

På grund av att ej större kvantiteter av prov kunde tagas av vissa plantdelar, kunde för fluoranalysen ej annat än en mikrokemisk metod för kvalitativ bestämning komma till användning. Den metod, som användes, var den som beskrives av BREDEMANN och RADELOFF (1932) (se även RECKENDORFER 1930 och BREDEMANN i HASSELHOFF, BREDEMANN, HASSELHOFF 1932) och tillgick på så sätt, att de torkade och malda proven blandades med kvartssand i 50 cc Erlenmeyerkolvar och genomfuktades med konc. svavelsyra. Över mynningen av varje kolv lades ett objektglas med hängande droppe av 5 % natriumacetat, varefter kolvarna uppvärmdes på vattenbad några minuter, varefter de fingo kallna. Innehåller ett prov fluor, destillerar vid sådant förfarande SiF_4 över i droppen av natriumacetat, varvid kristaller av Na_2SiF_6 utfällas. Dessa kristaller kunna sedan vid mikroskopisk undersökning påvisas och äro lätt igenkännliga genom sin hexagonala form. Denna metod har av BREDEMANN och RADELOFF använts för att påvisa fluor i rökskadade växtdelar, och det har visat sig, att ej någon reaktion

Tab. 4. Förekomst av fluor, påvisat genom fällningsmetoden såsom Na_2SiF_6 i olika delar av liljekonvaljeplantor från försök 6.

Olika delar av plantorna	Ur obehandlade lådor	Ur impregnerade lådor		
	Låda nr 1	nr 6	nr 7	nr 9
Bladspetsar med fläckar	—	—	—	(+)
» utan »	—	—	—	—
Knoppfjäll	—	+++	(+)	+
Bladskaft	—	(+)	+	++
Knoppar, som ej slagit ut + starkt förkrympta plantor	—	+++	+++	++
Rötter och andra underjordiska delar	—	+++	+++	+++

— inget spår av kristaller, (+) spår, + obetydligt med kristaller, ++ något mera kristaller, +++ mycket och stora kristaller.

erhållits av den naturliga fluorhalten i växterna, ej ens hos sådana som i normalt tillstånd innehålla mycket fluor, under det att den vid fluorrökskador så gott som alltid givit positivt utslag. Metoden är visserligen ganska grov, men enlig BREDEMANN och RADELOFF kan man, om den ger positivt utslag, vara säker om att så stor mängd fluor föreligger, att skadans orsak är att söka däri. En ytterligare fördel är, att man ej behöver så stora provmängder, som skulle behövas för andra analysmetoder.

Resultatet av denna analysserie (tabell 4) visar, att en ganska stor mängd fluor fanns i de skadade plantornas olika delar, trots att provmängden i en del fall många gånger understigit den mängd, som BREDEMANN och RADELOFF anser vara lämpligast (c:a 3 gr).

Beträffande förekomsten av zink kunde proven, på grund av att en del voro för små, ej heller analyseras med vanliga kemiska metoder, utan efter inaskning och lösning, vilken utfördes av civilingenjör T. WIJKSTRÖM, gjordes zinkbestämningarna av docent H. BURSTRÖM vid Ultuna lantbrukshögskola på spektralanalytisk väg enligt LUNDEGÅRDHS doppgnistmetod (LUNDEGÅRDH 1936). Resultatet (enligt skriftligt meddelande från BURSTRÖM) återfinnes i tabell 5. Felet i analysen kan beräknas till ± 10 %. Den minsta Zn-mängd, som kan påvisas med den använda metoden, uppgår till c:a 0,0025 mmol (= 0,16 mg) Zn pr 25 cc lösning. Samtliga askprov voro lösta i 25 cc, men mycket olika provmängder hade föraskats, varigenom gränsen för bestämbarheten varierade avsevärt, vilket framgår av tabellen. Siffran 0 i tabellens tredje sifferkolumn visar således, att Zn ej var påvisbart, d. v. s. mängden ligger under 0,16 mg, och i tabellens fjärde sifferkolumn stå siffrorna för motsvarande gränsvärden (uttryckta i ‰ av föraskad kvantitet) inom parentes.

Tab. 5. Halt av Zn i olika delar av konvaljeplantor från försök 6.

Lådornas nr och behandling	Växtdel se noten	Föraskad kvantitet (torrsubstans) i g.	Askhalt i % av provet	Zn pr prov i mg.	Zn i ‰ av föraskad substans
Låda nr 2, obehandlad	a.	2.77	7.7	0	(< 0.06)
	b.	1.32	6.1	0	(< 0.12)
	c.	2.24	6.7	0	(< 0.07)
	d.	10.00	36.6	0.49	*0.049*
Låda nr 4, obehandlad	a.	2.03	7.5	0	(< 0.08)
	b.	1.14	5.6	0	(< 0.14)
	c.	1.48	6.5	0	(< 0.11)
	d.	10.00	24.9	0.65	*0.065*
Låda nr 5, impregnerad med Fluralsil	a.	0.316	7.6	0	(< 0.5)
	b.	0.827	7.0	0	(< 0.19)
	c.	0.753	5.7	0	(< 0.21)
	d.	1.36	5.8	0	(< 0.12)
	e.	1.78	8.3	0	(< 0.09)
	f.	10.00	40.7	4.05	*0.41*
Låda nr 8, impregnerad med Fluralsil	a.	0.662	7.7	0	(< 0.24)
	b.	1.21	7.9	0	(< 0.13)
	c.	0.793	5.8	0.38	*0.48*
	d.	1.62	6.5	0.27	*0.17*
	e.	1.53	7.7	0.48	*0.31*
	f.	10.00	46.9	2.36	*0.24*

Obehandlade lådor (2 och 4).
a. = bladspetsar.
b. = knoppfjäll.
c. = bladskaft.
d. = rötter och jordstammar.

Fluralsilbehandlade lådor (5 och 8).
a. = bladspetsar med fläckar.
b. = » utan »
c. = knoppfjäll.
d. = bladskaft.
e. = knoppar, som ej slagit ut + starkt förkrympta plantor.
f. = rötter och jordstammar.

Vad som tydligt framgår av tabellen är, att i de olika delarna, framför allt i rötterna, av plantorna från de Fluralsilbehandlade lådorna zinkhalten var betydligt ökad.

Dessa analysresultat visa, att efter Fluralsil-behandlingen av träet en del av saltet löstes ut och upptogs av plantorna, i det att både fluor- och zinkhalten hade ökats framför allt i rötterna.

Skador genom impregneringsmedlets fluorhalt.

Skadorna i de första konvaljedrivningarna (prov 1 och 2) efter Fluralsilbehandlingen av trävirket i det förutnämnda växthuset, liksom i försöken 1—3 och 6, voro huvudsakligen åstadkomna genom träimpregneringsmedlet i lösning. Det löstes ut i »jorden» och fluorföreningen upptogs av rötterna och leddes upp i plantan, varvid i svåraste fall rötterna helt dödades, och knoppen ej kunde utvecklas, eller hela plantan dog. Av skadorna funnos, som förut nämnts, olika gradationer, beroende på hur nära trävirket i borden i växthuset eller i lådorna i försöken plantorna stått och för den skull hur mycket av det giftiga ämnet, som upptagits av dem.

På knoppfjällen hos de skadade konvaljeplantorna funnos större eller mindre döda partier och här kunde fluor påvisas. Dessa fläckar voro således antagligen förorsakade av fluor. På dessa döda fläckar och på de röda rötterna fanns, som ovan påpekats, ett överdrag av mögel (*Penicillium sp*). Bl. a. FALCK (1919) har visat, att fluorföreningar ha en stark giftverkan på mycel av basidiomyceter, varav följer deras användbarhet som skyddsmedel mot träsvampar, men ej så stark inverkan på mögelsvampar, *Penicillium sp.* och *Botrytis cinerea.* Han säger om fluornatrium, att det »gegen die holzzerstörenden Pilze in Verdünnungen von 1: 1000 bereits absolute Hemmung bewirkte, gegen die Schimmelpilze erst in Lösungen von 1: 100». I föreliggande försök tycktes *Penicillium* ej heller rönt inverkan av i detta fall zinkkiselfluorid i en koncentration, som var tillräcklig att förgifta högre växter. I mina försök fanns utom på de dödade växtdelarna även på det impregnerade trävirket här och var mögelöverdrag, således vid en koncentration, som var ännu starkare, än den som kunde vara till finnandes i jordlösningen. I ett uttalande av en sakkunnig, vilket i översättning är bifogat prospektet om Fluralsil, säges även (sid. 26), som förut citerats: — — — »att redan en 10 % Fluralsil-lösning varit tillräcklig för att säkert skydda mot angrepp av träsvamp. I värsta fall uppstod endast en mycket lätt, betydelselös mögelbildning».

En hel del undersökningar ha gjorts för att utröna fluorföreningars giftighet för högre växter. Här kan i förbigående nämnas att tillsättning av fluor (natriumfluorid) i mycket svag dos ej blott visat sig oskadligt utan till och med haft en stimulativ effekt (bl. a. ASO 1906 a och b, LOEW 1903 och 1905, GISIGER 1931). Den allmänna förekomsten av spår av fluor hos högre organismer kan tyda på att det är ett för den normala utvecklingen nödvändigt element.

Försök ha utförts med både lösliga och olösliga eller svårlösliga fluorföreningar för att se, om de kunde upptagas av och på grund av sin fluorhalt förorsaka skador hos olika växter. PFEIFFER, SIMMERMACHER och SPANGENBERG (1916), WÖBER (1920), BREDEMANN och RADELOFF (1932) ha visat, att

om kalciumfluorid, som är så gott som olösligt i vatten, och en del gödningsmedel med hög fluorhalt sattes till jorden, inga förgiftningssymtom uppträdde hos försöksväxterna. I BREDEMANN'S och RADELOFF'S (1932) försök med *Zea mays, Avena sativa, Plantago lanceolata* och *Fagus silvatica* visade sig ej blott att inga förgiftningsskador uppträdde utan även att i intet fall fluor i skadlig mängd kunde påvisas hos dessa växter. Ej blott nämnda författare utan även andra ha funnit, att olösliga fluorföreningar t. o. m. i större mängder i jorden ej ha någon som helst betydelse, och att växternas rötter ej ur dem kunna upptaga så mycket fluor, att det gör någon skada, eller att någon ökning i fluorhalten vid analys av plantorna kan påvisas.

I prospektet om Fluralsil står (sid. 12): »Fluralsil blir genom kemiska omvandlingar bundet vid träet på sådant sätt, att det är praktiskt taget omöjligt att urlaka». Av mina försök framgår dock, att åtminstone en del av saltet fortfarande är i löslig form och kan urlakas samt upptagas av plantorna sannolikt utan att ha kemiskt förändrats. Analysresultaten visa (tabellerna 4 och 5), att både zink och fluor upptagits av de förgiftade konvaljeplantorna. Förgiftning inträdde även i det fall (se försök 3 sid. 6) att träytan i lådorna hade avtvättats för att borttaga på ytan utkristalliserat salt, varför en del av det inuti träet befintliga saltet måse ha urlakats och spritts i jorden. BAVENDAMM (1937) har även vid urlakningsförsök med olika träimpregneringsmedel funnit, att Fluralsil i hög grad löses ut ur träet, och han säger: »Die gelegentlich in den Prospekten der Brander Farbwerke über Fluralsil-Extra zu findende Angabe 'schwer auslaugbar' dürfte also zu streichen sein». Det preparat Fluralsil-Extra, som han arbetat med, måste vara detsamma, som använts här, eller möjligen försett med någon tillsats, han anger (BAVENDAMM 1936) nämligen, att Fluralsil-Extra huvudsakligen består av kiselfluorzink.

BREDEMANN och RADELOFF (1932) gjorde även en del försök angående lösliga fluorföreningars giftighet. I det första försöket tillsattes 1 % NaF i lösning till jorden, och i denna jord grodde ej majs-, raps- och *Plantago*-frön, ej heller gingo 2-åriga plantor av avenbok och tall till däri utan dogo. Vid 0,1 % tillsats av NaF växte störbönor utan förgiftningssymtom, och ännu efter 48 dagar kunde ej fluor påvisas i dem. Vid 0,5 % NaF-tillsats såddes även majs, raps och bönor, »die Saat lief jedoch nicht auf oder entwickelte sich nur sehr mangelhaft». I vattenkulturer med 0,5, 0,1 och 0,01 % NH_4F i vanligt vattenledningsvatten skadades omedelbart i de två första koncentrationerna förut grodda plantor av bönor och korn, under det att de i den svagaste lösningen växte fullt normalt och vid analys ej upptagit påvisbara mängder av fluor. WÖBER (1920) visade, att förgiftning började hos bönor och korn redan vid en koncentration av 0,01 % NaF i näringslösningen (som dock bl. a. innehöll $CaCO_3$ och $Mg_3(PO_4)_2$), då majsplantorna ännu ej visade någon förgiftning. I WÖBERS försök i jord började

förgiftning hos bönor och majs vid en NaF-halt av 0,1 %, i det att plantorna växte sämre än i kontrollen, och vid 0,5 % var förgiftningen ganska stark. BREDEMANN och RADELOFF utförde även en serie kärlförsök med majs, dels i trädgårdsjord, dels i sand, varvid det lösliga fluorsaltet, NH_4F, tillfördes så småningom. Varannan dag tillsattes 50 cc av lösningen till sandkulturerna i 0,7, 0,14, 0,07 och 0,014 % och till jordkulturerna 0,35 och 0,014 %. Hela givan under dessa 4 veckor var pr kg sand resp. 5,0, 1,0, 0,5 och 0,1 gr och pr kg jord 2,5 och 0,1 gr. I *sand*kulturerna inträffade de första förgiftningssymtomerna efter den andra fluorgivan i 5,0 gr-kulturen, på 11:te dagen i 1,0 gr-kulturen och på 22-dra dagen i 0,5 gr-kulturen. I *jord* visade sig de första förgiftningssymtomerna i 2,5 gr-kulturen först på 13:de dagen. Vid analys efter 28 dagar påträffades fluor i plantorna endast i de kulturer, där förgiftning inträtt, under det att i 0,1 gr-kulturerna fluor med den i detta fall använda mikrokemiska metoden ej kunde påvisas varken i jord- eller sandkulturerna. Finnes således lösliga fluorföreningar i jorden i toxiskt verkande koncentration kan den höjda fluorhalten påvisas i de skadade plantorna, vilket även framgår av analysresultaten av ovan beskrivna försök nr 6.

Beträffande den koncentration av ett lösligt fluorsalt, vid vilken förgiftning inträder, äro emellertid uppgifterna ej överensstämmande. Av BREDEMANN'S och RADELOFF'S försök med jord- och sandkulturer framgick, att i jordkulturerna en del av fluorsaltet oskadliggjorts i jorden men ej i sandkulturerna. I sandkultur med 1,0 gr ammoniumfluorid visade sig förgiftningssymtom på 11:te dagen, under det att i jord med 2,5 gr de första skadorna uppträdde först på 13:de dagen, trots att fluorgivan var 2½ gång så stor. Bindning av fluor i jorden sker genom jordalkalierna och LOEW (1905) har visat, att vid hög kalkhalt i jorden till och med en ganska stor giva fluornatrium ej skadar växterna, i det att fluor genom bildning av olösligt fluorkalcium oskadliggöres. GISIGER (1931) har även visat, att i kalcium- och magnesiumhaltiga näringslösningar, tegelgrus och jord, bindes fluorionerna, så länge de båda jordalkalierna finnas i överskott, och hindras därigenom att åstadkomma skada på växterna. I BREDEMANN'S och RADELOFF'S första försök med tillsättning till jord av 1 % NaF-lösning, som åstadkom förgiftning, absorberades ej all natriumfluorid av jorden, då den genomrunna jordlösningen gav tydlig fluorreaktion. Vid 0,1 % däremot absorberades den sannolikt helt eller till större delen av jorden, eftersom ingen förgiftning inträdde.

Även av mig utförda försök visa, att ur NaF-lösning fälles fluor av $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ eller andra kalciumsalter och av magnesiumsalter i olöslig form såsom kalcium- och magnesiumfluorid. Vid tillsättning av Fluralsillösning till kalciumkarbonat bildas utom kalciumfluorid kolloidal kiselsyra och olösliga zinkföreningar under stark kolsyreutveckling. Med en del mag-

nesiumsalter (ex. $MgSO_4$ och $MgCl_2$) fälles såsom ur natriumfluoriden emellertid ej några olösliga fluorföreningar ur Fluralsil. Med natriumsalter fälles Na_2SiF_6 under samtidig bildning av lösliga zinksalter o. s. v. I jorden sker helt säkert ej blott dessa enkla reaktioner utan där måste man även räkna med humussyror, humussyrade och andra salter samt andra ämnen, delvis av kolloidal natur, varigenom ionutbytet kan bli mera komplicerat.

Den »jord», som begagnades till konvaljeförsöken, var den vid konvaljedrivningen vanliga blandningen av torrmull och sand, vilken är mycket fattig på kalk och andra ämnen, som kunna omsättas med fluor, varför sannolikt till och med en ganska svag koncentration av Fluralsil eller annat lösligt fluorsalt måste få giftverkan. Att det ovan omtalade försöket med havre i Fluralsilimpregnerade trälådor (försök 5) ej gav några utslag för förgiftning, trots att havre liksom övriga sädesslag m. fl. gräs äro synnerligen känsliga för fluorföreningar, får nog förklaras på så sätt, att det ur träet utlösta fluorsaltet i jorden bundits i olösliga föreningar och ej upptagits av plantorna. Vid kulturer i jord skulle därför risken för förgiftning av Fluralsil genom urlakning ur impregnerat trävirke och upptagning med rötterna vara tämligen obetydlig. Vid de försök fabriken stöder sig på vid sin försäkran om medlets oskadlighet för växter, har kanske inga förgiftningar inträffat just på grund av att den jord, som använts, varit tillräckligt rik på kalk eller andra ämnen, som kunnat binda och oskadliggöra både fluor och zink.

Skador genom impregneringsmedlets zinkhalt.

Beträffande växternas upptagning av zink är det ej här nödvändigt att i detalj ingå på litteraturen, då bl. a. BRENCHLEY (1914) gjort en sammanställning därav och en del ytterligare är refererat i »Bibliography of references to the literature on the minor elements» (WILLIS 1939). Även SCHARRER och SCHROPP (1934) ha utom redogörelse för egna försök en kortfattad sammanfattning av de resultat, som dittills erhållits i fråga om zinkionens betydelse för växterna.

De flesta högre växter innehålla spår av zink, och det får anses säkerställt, att det för högre växter är ett nödvändigt grundämne. Det är konstaterat, att vissa slag av bristsjukdomar kunna botas genom tillsats av zinksulfat och i många fall exempelvis av LUNDEGÅRDH (1927) har det påvisats, att mycket svaga koncentrationer av lösliga zinkföreningar åstadkomma en stimulans. UNDENÄS (1937) har även vid försök med gulspetssjuka visat, att en giva av zinksulfat i vissa fall medfört en skördeökning. Även en del svampar stimuleras i sin vegetativa växt genom tillsats av små mängder lösliga zinksalter. *Penicillium*-förekomsten på de döda konvaljerötterna och på trävirket i lådorna, som användes för försöken med lilje-

konvalj, stod möjligen i samband med impregneringsmedlets zinkhalt. Betydligt mera mögel fanns nämligen i alla försöken på virket i de impregnerade lådorna än på virket i de obehandlade, varför man måste antaga att zinkhalten hos impregneringsmedlet stimulerat mögelsvampen. I ett mindre försök som gjordes för att utreda sönderdelningen av impregneringsmedlet och de flyktiga beståndsdelar, som därvid avges (se nedan), visade sig, att både vetekli och väl multnad mossjord, som behandlats dels med Fluralsil dels med NaF, efter Fluralsiltillsats (4 %) starkt angrepos av *Penicillium*, under det att de efter natriumfluoridtillsats (4 %) ännu efter en månad ej visade spår av *Penicillium*-angrepp.

Vissa växter s. k. galmejväxter kunna på zinkrika jordar upplagra avsevärda mängder av zink, men redan vid tämligen låga koncentrationer av lösliga zinksalter inträder förgiftning hos de flesta högre växter. Olösliga zinkföreningar såsom karbonat och sulfid i jorden utöva emellertid ej någon giftverkan (BAUMANN 1885). Även LUNDEGÅRDH (1927) visade, att zinkslig, som har en mycket obetydlig löslighet, ej har någon giftverkan, förrän jorden har rätt hög halt därav.

Lösliga zinksalter ha i näringslösning stark giftverkan redan vid tämligen låg koncentration, men i jord kunna förhållandena växla, i det att zinksalterna reagera med en del ämnen i jorden. Olika jordar ha olika förmåga att absorbera zinkföreningar, och BAUMANN (1885) visade, att humusjord kan absorbera ända till 200 gånger och humös lerhaltig kalkjord 85 gånger mera zinksulfat än sandjord. PFEIL (Sorauers handbok I: 2) säger även beträffande giftverkan av en del metallsalter, däribland även zink: »Die Wirkung dieser Verbindungen auf die Pflanzen hängt von ihrer Löslichkeit und der Sorptionskraft des Bodens ab. Auf sorptionsstarken Böden können die Giftwirkungen zu einem beträchlichen Teil aufgehoben werden.» Jordalkalierna spela därvid en mycket stor roll, och absorptionen av zinken beror på en rent kemisk omsättning. Enligt BAUMANN går vid absorptionen av zinksulfat i stället för zink en ekvivalent mängd kalk och magnesia i lösning genom sulfatbildning, under det att zinkkarbonat bildas. I humusjordar bildas olösligt zinkhumat och lösliga sulfat av kalcium och magnesium. Giftverkan skulle (bl. a. MAHORČIČ 1936) inträda i jord, då jordens förråd av $CaCO_3$ är förbrukat genom bildning av $ZnCo_3$ och $CaSO_4$. I många fall skulle en del av zinkens (zinksulfatets ovannämnda) stimulansverkan i jord kunna tänkas åstadkommen genom att ett basutbyte sker i jorden, varigenom en del för växterna nyttiga ämnen, exempelvis fosforsyra, bli tillgängliga genom att zink bindes ur zinksaltet. Zinksulfatets giftverkan kan minskas genom tillsats av $CaCO_6$ eller $Ca(H_2PO_4)_2$.

I en på humus och kalk fattig jord sker förgiftning genom ganska små mängder av ett lösligt zinksalt och WIELER (1912 a) visade, att i sur jord (mossjord) zinkföreningar äro giftigare än i neutral eller alkalisk. STORP

(1883) ansåg, att i sur humusjord en reaktion mellan humussyror och zinksulfat kunde ske, så att humussyrad zinkoxid och fri svavelsyra bildades, och att den senare kunde vara förgiftningsorsak. WIELER (1912 a) uteslöt ej heller denna möjlighet. En sådan sönderdelning av salter i humusjord har även påvisats bl. a. av BAUMANN och GULLY (1910) och WIELER (1912 a), i det att om gips tillsattes mossjord svavelsyra frigjordes, vilken kunde vara skadlig. I en kalkad mossjord skadade emellertid ej samma giva av gips. Även en mängd andra salter sönderdelas av humusjord, men att här ytterligare ingå på saltsönderdelningen genom humusämnen, skulle leda in på frågan om humusämnenas kolloidala (BAUMANN och GULLY) eller syrenatur (ODÉN 1919), vilken fråga i detta sammanhang ej är så viktig. Att här ifrågavarande träimpregneringsmedel vid utlösningen ur trävirket till en del skulle sönderdelats i jorden (torvströblandad sand) är ju sannolikt, men någon fullständig bindning av zinken i olöslig form i jorden hade emellertid ej skett, utan en del Fluralsil hade fortfarande funnits i lösning och sannolikt i oförändrad form upptagits av plantorna. Ökningen av zinkhalten i de förgiftade plantorna (se tab. 5) var så stor i de prov, som voro nog stora, för att zinkhalten skulle kunna bestämmas, att man med tämligen stor säkerhet kan anse den tillräcklig för att åstadkomma giftverkan. I jordförsöket med havre (försök 5) hade ingen förgiftning skett sannolikt på grund av utfällning av zinken som $ZnCO_3$ eller på grund av bindning av zinken genom humussyrorna, samtidigt som även fluoren bundits till olösliga salter och kiselsyran fallit ut. Att förgiftning lättare måste inträda i sand eller som i försöken med liljekonvaljer i blandning av sand och torvströ är ganska naturligt, då däri ej samma absorptions- eller ionutbytesförhållanden existera som i vanlig jord. Både sand och torvströ innehålla obetydligt med salter och andra substanser, som kunna omsättas med zinkkiselfluoriden.

Förgiftning genom flyktiga, ur impregneringsmedel uppkomna fluorföreningar.

Skador i växthus.

I oktober 1937 inlämnades ett prov (nr 4) av konvaljeplantor från förutnämnda trädgård. Här förekom som nämnts i topparna av bladen bruna döda partier. Dessa bladspetsar torkades och analyserades enligt kristallfällningsmetoden. Analysen gav *positivt utslag för fluor*, vilket visade, att plantorna skadats av någon gasformig fluorförening. Någon direkt upptagning av Fluralsil hade nämligen i detta fall ej kunnat ske genom rötterna, då sand-torvströblandningen, vari drivningen av konvaljerna skett, ej varit i direkt beröring med det Fluralsil-behandlade trävirket. Fluralsilpreparatet måste således ha sönderdelats i träet, och denna sönderdelning hade

skett så småningom, ty mer än ett år efter impregneringen avgav det i växthuset kvarvarande trävirket fortfarande tillräckligt med flyktiga fluorföreningar för att skada konvaljeplantorna. Även på det närmast föregående provet (nr 3, inlämnat i april 1937) måste skadorna av samma orsak ha varit åstadkomna genom fluorhaltiga gaser. Sannolikt hade även de tidigare förgiftningarna på de ovanjordiska delarna av konvaljeplantorna i samma växthus delvis skett genom gaser, samtidigt med förgiftningen genom uppsugning med rötterna.

På sidan 11 nämnes i samband med försök 4, att i den berörda trädgården *Begonia*-plantor, som stått i det växthus, där förgiftningarna på konvaljerna förekom, företedde tydliga förgiftningsskador på bladen. Även här måste förgiftningarna skett genom gasformiga ämnen. Att i försök 4 inga sådana gasskador uppträdde, måste ha berott på att den av impregneringsmedlet avgivna flyktiga fluorföreningen ej var tillräckligt koncentrerad, då den impregnerade plankbiten i växthuskamrarna ej var större än att ett fåtal krukor fingo plats därpå. Även i havreförsöket (nr 5) måste förklaringen till att ej förgiftning uppträdde på bladen sökas i det förhållandet, att växthuskamrarnas volym var för stor för att den gas, som avgavs av det impregnerade trävirket i lådorna, skulle kunna göra märkbar skada.

Föreliggande fall är ej det första, då ett fluorhaltigt träimpregneringsmedel förorsakat skada genom avgivandet av flyktiga fluorföreningar. År 1929 beskrev SCHWARTZ ett likartat fall, varvid ett flertal olika växter erhöllo starka förgiftningsskador efter impregnering av stellagevirket i ett växthus. Han nämner ej medlets namn, men anger, att även i fråga om detta hade från leverantören försäkrats, att medlet var fullkomligt oskadligt för växter. De växter, som huvudsakligen inrymdes i detta växthus voro *Asparagus Sprengeri* och *A. plumosus, Adiantum, Cyclamen, Primula obconica, Chrysanthemum* och *Erica gracilis*. Förgiftningarna inträdde redan några få dagar efter det att växterna ställts in i växthuset. Starkast skadad blev *Asparagus Sprengeri,* av vilken samtliga plantor blevo fullständigt vita och förlorade sina »blad». Skadorna voro något mindre på *A. plumosus*. Hos *Primula obconica* och *Cyclamen* blevo blommornas kronblad missfärgade. Mest motståndskraftiga voro *Adiantum* och *Chrysanthemum*. Här kan i förbigående nämnas i fråga om andra slag av förgiftningar genom gasformiga ämnen, att *Adiantum,* som är mycket känslig exempelvis för nikotinrökning i växthus, vid rökning med cyanväte visar sig vara en av de okänsligaste och ej tager skada av en många gånger starkare dos än den vid växthusrökning brukliga, d. v. s. vid en koncentration av cyanväte som fullständigt förstör en hel del känsligare växter exempelvis tomat. SCHWARTZ gjorde ett flertal försök, som visade, att gasen, som avgavs av det impregnerade trävirket, var fluorväte, och att just detta åstadkom de svåra skadorna på växterna. Han meddelade vidare, att sol och värme påskyndade och för-



Fig. 4. *Asparagus Sprengeri* från försök 7, a. från en låda med Fluralsil-impregnerat trä (gasskadad), b. från kontrollen med obehandlat trä (oskadad).
Foto H. Ekstrand.

stärkte skadorna, en iakttagelse, som även gjorts i föreliggande fall, i det att i det växthus, där skadorna uppträdde, de under vintern voro svagare, men på våren åter ökades. Det starkare ljuset och den ökade värmen under våren hade förstärkt förgiftningarna, trots att man måste förutsätta, att mindre fluor hade avgivits av trävirket, då längre tid förflutit efter impregneringen.

Försök 7.

Schwartz gjorde en del försök i glasklockor, under vilka växterna insattes tillsammans med stycken av impregnerat trä. Liknande försök utfördes av mig med Fluralsil. Till försöket begagnades glaslådor med en rymd av något över $^1/_5$ m^3 och i kontrollen (1) inlades obehandlade plankbitar av samma storlek ($30 \times 10 \times 2{,}5$ cm), som de impregnerade plankbitar, som begagnades i de övriga lådorna (2 och 3). Plankbitarna hade flera dagar förut impregnerats på det av fabrikanten föreskrivna sättet 2 gånger med 10 % Fluralsil och fått torka ordentligt efter båda impregneringarna. De placerades så att de ej kommo i beröring med krukorna, och så att någon uppsugning från dem ej kunde försiggå, samt fuktades då och då. I en låda (3) täcktes plankbitarnas övre yta med en blandning av torvmull och sand. I varje låda inställdes plantor av



a b

Fig. 5. *Solanum capsicastrum* från försök 7, a. från en låda med Fluralsil-impregnerat trä (gasskadad), b. från kontrollen med obehandlat trä (oskadad).
Foto H. Ekstrand.

Solanum capsicastrum (2 st),
Solanum lycopersicum (2 st),
Begonia, Eghes favorit, (2 st),
Asparagus Sprengeri (1 st),
Hortensia (1 st).

Glaslådorna ställdes i olika växthuskammare, och det var följaktligen fullkomligt uteslutet, att några gaser kunde tränga in från den ena till den andra i tillräcklig mängd för att åstadkomma några förgiftningssymtom. I kontrollen uppkommo, som väntat var, inga som helst skador, men redan 2 à 3 dagar efter försökets början visade sig i de båda andra försöksleden svaga förgiftningssymtom, och efter 5 dagar voro »bladen» av *Asparagus* på de grenar, som sutto över de impregnerade plankbitarna, vita och föllo sedan lätt av. På *Begonia*-plantorna började skadorna i bladkanterna och fortsatte sedan i partierna mellan bladnerverna och erhöllo fullkomligt

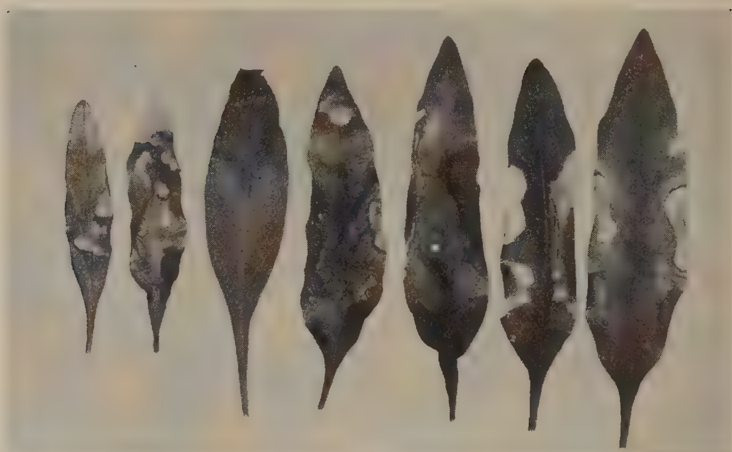


Fig. 6. Detaljbild av blad av *Solanum capsicastrum* med förgiftningsskador.

Foto H. Ekstrand.

samma utseende som på det ovannämnda provet, som inlämnats för undersökning (fig. 3). De äldsta och de yngsta bladen voro dock tämligen oskadade. Även på *Solanum capsicastrum* hade förgiftningssymtom börjat uppträda, men på tomat och hortensia syntes ej några skador. Efter 10 dagar voro alla bladen på *Asparagus* döda och de yngsta skotten skadade i spetsarna, på *Begonia* och *Solanum capsicastrum* hade skadorna ökats, men tomat och hortensia hade ännu ej visat några som helst spår av förgiftning. Förgiftningssymtomen och tiden för deras inträdande voro följaktligen på bl. a. *Asparagus Sprengeri* fullkomligt desamma som i de försök Schwartz tidigare gjort. Fig. 4 visar *Asparagus Sprengeri* från en låda med impregnerat trä (a) och en låda med obehandlat trä (b). Den förra har förlorat så gott som alla blad och den senare är fullkomligt oskadad.

Förgiftningarna på *Solanum capsicastrum* visade sig så, att partier framför allt i kanten eller toppen av en del blad förlorade turgescensen och blevo något mörkfärgade. Dessa partier torkade så småningom och gulnade. Framför allt de yngre bladen skadades på detta sätt och slutligen dödades även skottspetsarna, vilket framgår av fig. 5, där a visar en förgiftad planta och b en planta från kontrollen. Fig. 6 är en detaljbild av förgiftningsskadorna på bladen.

I den låda, i vilken sandblandad torvmull lagts på de impregnerade plankbitarna, voro skadorna ej så svåra, vilket möjligen kunde tyda på att något av den giftiga gasen absorberades av torvmullsblandningen eller av fuktigheten i denna.

Försök 8.

Ett nytt försök gjordes för att avgöra, om fuktning av det impregnerade trävirket har något inflytande på sönderdelningen av fluorsaltet eller om luftfuktigheten är tillräcklig för att den skulle kunna försiggå. Försöket anordnades på fullkomligt samma sätt som föregående i samma glaslådor, vilka även i detta fall höllos i skilda växthuskammare. Försöksleden voro

1 Kontroll med obehandlade trästycken.
2 Lådor med Fluralsil-behandlade trästycken.
3 Lådor med Fluralsil-behandlade trästycken, som varje dag fuktades på ytan.

Försöksväxterna voro *Asparagus Sprengeri, Cyclamen, Solanum capsicastrum,* hortensia och *Begonia* (Eghes favorit och en annan *Begonia*-sort). I kontrollen uppstod liksom förut inga skador. I lådorna med Fluralsil-behandlade trästycken började skadorna visa sig på de yngre bladen av *Solanum capsicastrum* redan efter 3 dagar och på *Begonia* efter 4 dagar och hos *Asparagus Sprengeri* började bladen falla av efter 5 dagar. På *Cyclamen* började först blomskaften sloka, kronbladen blevo fläckiga och så småningom helt missfärgade, även bladen började sloka och efter 14 dagar voro hela plantorna utom knölarna helt förstörda. Hortensia skadades ej heller i detta försök. Någon skillnad fanns ej mellan plantorna i lådorna med fuktade och ej fuktade, impregnerade trästycken, varför man måste antaga, att den fuktighet, som träet kunde upptaga ur luften, var tillräcklig, för att sönderdelning av zinkkiselfluoriden skulle kunna ske.

Ett förhållande i detta försök, som bör nämnas, är, att på de skadade delarna av *Cyclamen, Solanum capsicastrum* och *Begonia* infann sig mycket snart gråmögel (*Botrytis cinerea*), vilket visar, att denna svamp ej på minsta sätt rönte någon inverkan av fluorgas i en koncentration, som hos högre växter hade starka giftverkningar.

Avfallna blad av *Asparagus Sprengeri* analyserades enligt kristallfällningsmetoden och positivt utslag erhölls för fluor.

Impregneringsmedlets sönderdelning i trä och den flyktiga fluorföreningen, som därvid avges.

Av ovanstående försök framgår utan vidare, att med Fluralsil-preparatet impregnerat trä avger flyktiga fluorföreningar. SCHWARTZ visade, att det av honom undersökta träimpregneringsmedlet avgav fluorväte, HF. Det sönderdelades enbart i vattenlösning. En del mindre försök gjordes för att pröva sönderdelningsförmågan av Fluralsil och i jämförelse därmed av natriumfluorid, NaF, samt för att utröna arten av de flyktiga fluorföreningarna, som avges av dessa salter. I enbart vattenlösning erhölls ingen etsning

av glas genom Fluralsil, men av NaF-lösning (4 %) etsades glaset obetydligt efter en längre tid. Sågspån impregnerades med lösningar av de båda salterna och torkades. Förvarades den sedan torkade sågspånen torrt på laboratoriet inträffade ingen etsning av glas, men om sågspånen fuktades något eller fick stå i glaskärl i fuktig luft erhölls av natriumfluoriden stark etsning av glaset, under det att den av Fluralsil avgivna gasen ej alls inverkade på glas. Av natriumfluorid-behandlad sågspån avgavs följaktligen fluorväte, som etsar glas, under det att den av den Fluralsil-behandlade sågspånen avgivna flyktiga föreningen måste ha varit kiselfluorid SiF_4 eller kiselfluorväte, H_2SiF_6. Här skulle möjligen ren hydrolys av salterna kunna föreligga, d. v. s. $NaF+H_2O \rightarrow NaOH+HF$ resp. $ZnSiF_6+2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2+H_2SiF_6$. Det sannolika är dock, att salterna sönderdelas av i vedens cellväggar förhandenvarande sura substanser, pektin- och ligninsyror, vilka för korthetens skull kunna tillsammans benämnas vedsyror. De i växternas cellväggar ingående ämnena ha under årtionden varit föremål för kemiska undersökningar. En hel del är utrett beträffande deras kemi, men mycket återstår ännu att klarlägga. Jag skall därför ej gå in på någon detaljerad utredning av denna fråga utan endast helt flyktigt beröra den. Något av den hithörande litteraturen är refererad bl. a. i WAKSMAN'S »Humus» (1938). BAUMANN och GULLY (1910), WIELER (1912 b) och flera andra ha visat, att cellväggarna i ved, vitmossa och torvströ kunna sönderdela saltlösningar. Enligt de nämnda författarnas åsikt skulle de i cellväggarna ingående ämnena ej vara syror utan på grund av sin kolloidala natur absorbera salternas baser, varvid syrorna frigöras. Dessa ämnen ha dock av ODÉN (1916 o. a. arbeten) och senare även av andra forskare visats ha syrenatur. Förmågan att sönderdela salter tillkommer dem således genom deras äkta acida eller acidoida egenskaper. Reaktionerna skulle i föreliggande fall vara $NaF+H_2O+$vedsyror$\rightarrow$NaOH-vedsyrat salt$+HF$, resp. $ZnSiF_6+H_2O+$vedsyror$\rightarrow$ZnO-vedsyrat salt$+H_2SiF_6$.

RABANUS (1937) har vid prövning av träkonserveringsmedel visat, att man vid olika metoder för att avgöra deras inverkan på de träförstörande svamparna ofta kan erhålla olika fungicida värden på agar och på trä. Orsaken därtill skulle vara, att ett impregneringsmedel förhåller sig fullkomligt indifferent mot agar, under det att det i trä ingår kemiska föreningar med träet eller med de olika beståndsdelarna däri, så att konstitutionen helt ändrar sig, varvid naturligtvis även en ändring i konserveringsförmågan inträder. I liknande sammanhang säger BAVENDAMM (1936), att i trä »treten chemische und physikalische Vorgänge d. h. Umsetzungen, Absorptionen und dergleichen auf, die schon manche Überraschung gebracht haben, und die man erst genaue erklären kann, wenn auch die Holzchemie weitere Fortschritte gemacht hat». Som nämnt finnes emellertid tillräckligt uträttat på detta område för att man därav skall kunna draga vissa slutsatser. Vad

som med säkerhet kan sägas är, att vedsyrorna (pektin-, ligninsyror m. m.) kunna absorbera alkali och kationen i en del salter, och därmed är förklaringen given till att de salter, fluorider och kiselfluorider, om vilka här är fråga, sönderdelas och därvid syrorna fluorväte och kiselfluorväte frigöras.

Flyktiga fluorföreningars giftverkan på växter.

Beträffande flyktiga fluorföreningars inverkan på växter har gjorts en hel del undersökningar. Anledningen därtill har varit, att gasformiga fluorföreningar, fluorväte, kiselfluorid och kiselfluorväte finnas i avgaser från superfosfatfabriker, metallhyttor, glasbruk, emaljeringsverk, aluminiumfabriker, tegelbruk och lervarufabriker m. m., och att de ofta i omgivningen av sådana kunna förorsaka allvarliga skador på vegetationen. Sammanställningar av undersökningar över fluorens giftighet ha gjorts bl. a. av HASELHOFF och LINDAU (1903), HASELHOFF, BREDEMANN och HASELHOFF (1932), STOKLASA (1928 m. m.) och för den skull skall ej någon litteratursammanställning i denna fråga följa, utan endast i korthet några resultat påpekas.

Av alla dessa undersökningar framgår, att samtliga gasformiga fluorföreningar till och med i stor utspädning äro mycket skadliga för högre växter. OST (1896) visade fluorvätets och kiselfluoridens giftighet för bl. a. liljekonvalj. Hans beskrivning på skadorna — — — »erzeugten Flussäure und Fluorsilicium einzelne, kleine scharf begrenzte Oetsflecke, durch Schrumpfen des Mesophylls, die nach einigen Tagen braun wurden und sich mit einer gelben Zone umgaben, in der Regel vergilbte schliesslich das ganze Blatt und starb ab», stämmer ej fullt med utseendet av skadorna i föreliggande fall. Fläckarna på liljekonvaljebladen visade sig här som större eller mindre oregelbundna partier i spetsen på bladen, men fläckarna voro ej omgivna av någon gul zon. Detta kan emellertid bero på att de skador OST beskrev, voro akuta förgiftningar, erhållna efter en kortvarig behandling (2—3 tim.) med en relativt stark koncentration av gaserna, under det att i det här beskrivna fallet och i mina försök en under längre tid skeende förgiftning av mera kronisk art förelåg, varigenom möjligen utseendet av skadorna kunde bli olika. Skadorna hade här åstadkommits hos konvaljerna genom förgiftning under hela växttiden av en sannolikt relativt svag gaskoncentration. Det behöver vid fluorskador ej förefinnas några starkare koncentrationer i luften. Enligt SMITZ-DUMONT (1896) och SERTZ (1921) är redan en halt av HF och SiF_4 av 1 : 250000 och 1 : 300000 tillräcklig för att vid upprepad begasning åstadkomma förgiftning hos exempelvis tall, gran, lönn och ek. Det är möjligt, att liljekonvalj är ännu känsligare. Hos ek, lönn, bok och flera andra lövträd visa sig enligt SMITZ-DUMONT, HASELHOFF och LINDAU, HASELHOFF och BREDEMANN dessa förgiftningsskador som gula,

senare bruna kanter på bladen, vartill kommer i vissa fall fläckar av gul till brun färg, stundom missfärgning av hela bladen. I fråga om de förmodade skadorna på *Begonia* i det växthus, där konvaljedrivningen med skador skett, voro framför allt bladkanterna skadade, vilket visar fluorförgiftning på samma sätt som skadorna på nämnda lövträd. Även i mina försök började skadorna på *Begonia* i kanten på bladen. Ett förhållande, som framgick av OST's undersökningar, var även, att vattenånga förstärker skadorna av fluor, varför man måste antaga, att i ett växthus, där fuktigheten är hög, skador kunna inträffa vid en mycket ringa halt av flyktiga fluorföreningar.

I övrigt framgår både av mina undersökningar och andra, att några diagnostiskt användbara kännetecken på skador av gasformiga fluorföreningar ej föreligga, vilket även BREDEMANN och RADELOFF påpeka. Hos olika växter ha skadorna mycket olika utseende och skilja sig ofta ej från en del andra förgiftningsskador av flyktiga ämnen eller andra skador av fysiologisk art, exempelvis frost. Då här ej är fråga om någon allmän orientering över fluorföreningarnas giftighet, skall jag ej närmare ingå härpå eller på de anatomiska och fysiologiska förändringarna i de skadade växtdelarna. I de sammanfattande arbetena över fluor- och andra rökskador äro dessa frågor tillräckligt beaktade.

Slutsatser.

Av ovanstående undersökningar framgår otvetydigt, att Fluralsil som impregneringsmedel för trä kan förorsaka förgiftningar dels genom att det utlöses ur trävirket i planteringsbäddar och lådor och upptages av plantorna, dels genom att det i trä sönderdelas och avger för växterna giftiga flyktiga fluorföreningar. Som ovan visats sönderdelas i trä även natriumfluorid, vilken likaledes kommit till användning som träimpregneringsmedel, och den avger därvid fluorväte, som är lika giftigt som kiselfluorid och kiselfluorväte. Man måste med stöd härav och av SCHWARTZ's undersökningar råda till stor försiktighet i fråga om användningen av fluorhaltiga träimpregneringsmedel. Fluorhaltiga medel för träkonservering ha mot träförstörande svampar givit gott resultat och även Fluralsil har vid en del undersökningar visat sig bra mot sådana svampar, men gäller det impregnering av trävirke för föröknings- och jordbäddar, för stellage i växthus och för drivbänkar, måste man på grund av deras giftighet helt avråda från användningen av sådana medel.

I jordbäddar och lådor kunna Fluralsil och andra fluorhaltiga medel utlösas ur trävirket och med jordlösningen upptagas av växterna och åstadkomma förgiftning, framför allt äro de riskabla vid användning av sura substrat som exempelvis sand- och torvmullblandning vid konvaljedrivning och de sura jordblandningar, som vid förökning av en hel del växter äro

nödvändiga. I dessa sura, ur bassynpunkt omättade substrat finnas nämligen ej tillräckligt med jordalkalier eller baser för att binda eller oskadliggöra fluor och andra i dem ingående giftiga ämnen. Även vid utomhusbruk bör en viss försiktighet iakttagas, i det fall att växtrötter kunna komma i direkt beröring med det impregnerade trävirket.

Vid preparering av trävirke för utomhusbruk med fluorhaltiga medel föreligger sannolikt ingen större risk att förgiftningar genom flyktiga fluorföreningar skola inträffa, då i träet sönderdelningen av fluorsalterna och avgivandet av de flyktiga substanserna sker tämligen långsamt och dessa senare mycket hastigt fördelas i luften, så att någon starkare koncentration av dem ej uppkommer. I växthus eller drivbänkar blir det däremot ett helt annat förhållande, då man ej ständigt kan lufta, utan gaserna bli instängda i ett relativt litet rum. Även om de kanske ej kunna förorsaka hastiga akuta skador, kunna de dock under längre tid där bliva orsak till svåra kroniska skador på ett flertal ömtåliga och dyrbara kulturer.

Som SCHWARTZ påpekar, får man ej alltid lita på att ett träimpregneringsmedel rekommenderas och av fabrikanten försäkras vara oskadligt för växter. Han avslutar sitt meddelande med orden: »Auch die Industrie wird gut tun, ihre Holzimpregnierungsmittel, die zur Benutzung in Gewächshäusern empfohlen werden, auf ihre Pflanzenunschädlichkeit untersuchen zu lassen, um Rückschläge bei den Konsumenten zu verhüten.» Däri måste även författaren instämma och betona, att en sådan undersökning bör vara så allsidig som möjligt. Detta gäller ej blott fluorhaltiga impregneringsmedel utan även andra; ett flertal medel innehålla nämligen eller kunna under vissa betingelser avgiva för växterna skadliga ämnen.

I ett brevcirkulär från den svenska generalagenturen för Fluralsil rekommenderades medlet för behandling av drivbänkar, blombord och plantlådor m. m. Däri omtalades även, att det användes av en del stadsträdgårdar och privata trädgårdsmästare och av ledande industriföretag. Om det i dessa fall kommit till användning för olika ändamål i växthus och drivbänkar, är det sannolikt, att åtminstone vid något tillfälle liknande skador som de ovan beskrivna uppkommit, ehuru något meddelande därom hittills ej inkommit till växtskyddsanstalten.

Zusammenfassung.

Titel der Arbeit: »Vergiftung von Pflanzen durch ein fluorhaltiges Holzimpregnierungsmittel.»

In einer Handelsgärtnerei in der Nähe von Stockholm zeigten sich im Herbst 1936, im Frühling und Herbst 1937 schwere Schäden an Maiblumen und Begonien in einem Gewächshaus, nachdem das Holz der Tischbretter

mit einem Holzkonservierungsmittel, Fluralsil, impregniert worden war. Da diese Schäden in einem anderen Gewächshaus nicht vorkamen, wo Paralellkulturen getrieben wurden und wo Fluralsil nicht verwendet war, vermutete man, dass diese durch Vergiftungen von dem Holzimpregnierungsmittel hervorgerufen worden waren.

Mehrere Versuche mit diesem Impregnierungsmittel, das aus $ZnSiF_6$ bestand, wurden angestellt, um festzustellen, dass diese Beschädigungen Vergiftungen seien, und in welcher Weise sie entstehen können. Dabei erwies es sich, dass das Holzimpregnierungsmittel die Ursache der Vergiftungen ist. Die Vergiftung der Maiblumen wurde verursacht:

1) teils dadurch, dass sich das Fluralsil aus dem Holz gelöst hatte und von den Wurzeln aufgenommen wurde. Die Giftwirkung wurde von dem Fluorgehalt des Mittels zuwege gebracht, aber auch die Aufnahme von Zink genügte, um höchst wahrscheinlich zu der Vergiftung beizutragen. In gewöhnlichen Acker- oder Gartenerden, die reich an Kalcium- und Magnesiumverbindungen sind, werden Fluor- und Zinksalze festgelegt, und werden dadurch gewissermassen verhindert, Giftwirkungen an den Pflanzen auszuüben, aber in dem zum Treiben von Maiblumen üblichen Pflanzenträger, eine Mischung von Sand und Torfmull, können die Fluor- und Zinkionen nicht in unlöslichen Verbindungen gefällt werden, sondern das aus dem Holz ausgelöste Zinkkieselfluorid wird wenigstens teilweise von den Wurzeln unverändert aus der Erdlösung in die Pflanzen aufgenommen.

2) teils dadurch, dass das Fluralsil im Holz wenigstens teilweise durch die Holzsäuren zerlegt wurde und dabei gasförmige Fluorverbindungen abgab. Diese Fluorgase genügten, um starke Vergiftungsschäden nicht nur an Maiblumen sondern auch u. a. an *Asparagus Sprengeri, Cyclamen, Solanum capsicastrum* und *Begonia* zu verursachen. Hortensia und Tomatenpflanzen waren nicht so empfindlich. Die von Fluralsil abgegebene flüchtige Substanz erwies sich als SiF_4 oder H_2SiF_6. Auch Natriumfluorid, das auch als Holzkonservierungsmittel gebraucht wird, wurde vom Holz zerlegt und dabei wurde Flussäure, HF, freigemacht, die desgleichen für Pflanzen sehr giftig ist.

Infolge meiner Ergebnisse und derer, die SCHWARTZ mit einem wahrscheinlich anderen fluorhaltigen Holzimpregnierungsmittel erzielt hat, muss ernsthaft abgeraten werden, Fluralsil und andere fluorhaltigen Impregnierungsmittel für Bretter der Stellage in Gewächshäusen und der Treibbeeten zu verwenden. Durch lösliche oder flüchtige Fluorverbindungen können von solchen schwere Beschädigungen an kostbaren und empfindlichen Kulturen verursacht werden.

Litteraturförteckning.

Aso, K. 1906 a. The stimulating influence of sodium fluorid on garden plants. Bull, Coll. Agric. Tokyo Imp. Univ. 7. Nr 1, s. 83.

—»— 1906 b. The stimulating action of calcium fluorid on phanerogams. Ibid. 7, Nr 1, s. 85.

Baumann, A. 1885. Das Verhalten von Zinksalzen gegen Pflanzen und im Boden. Landw. Versuchs-Stat. Bd. 31, s. 1.

Baumann, A. und Gully, E. 1910. Untersuchungen über die Humussäuren. II. Die freien Humussäuren des Hochmoores. Mitt. d. k. Bayr. Ges. f. Moorkultur. H. 4.

Bavendamm, W. 1936. Aus der Praxis der mykologischen Holzschutzmittelprüfung. 1. Mitt. Angew. Bot. Bd. 18, s. 132.

—»— 1937. Aus der Praxis der mykologischen Holzschutzmittelprüfung. 2. Mitt. Arsenhaltige Mittel. Ibid. Bd. 19, s. 18.

Bredemann, G. und Radeloff, H. 1932. Zur Diagnose von Fluor-Rauchschäden. Phytopath. Zeitschr. Bd. V, s. 195.

Brenchley, W. E. 1914. Inorganic plant poisons and stimulants. Cambridge.

Falck, R. 1919. Über die Bewertung von Holz- und Pflanzenschutzmitteln im Laboratorium und über ein neues Spritzmittel für den Pflanzenschutz. Angew. Bot. Bd. 1, s. 177 och 225.

Gisiger, L. 1931. Zur Kenntnis des Fluorions, seine mikrochemische Bestimmung und seine Wirkung auf Pflanzen. Diss. Zürich.

Haselhoff, E., Bredemann, G. und Haselhoff, N. 1932. Entstehung, Erkennung und Beurteilung von Rauchschäden. Berlin.

Haselhoff, E. und Lindau, G. 1903. Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch. Leipzig.

Impregneringsmedlet Fluralsil, det kemiskt verkande kiselpreparatet (prospekt) 1931. Stockholm.

Loew, O. 1903. Über Reizmittel des Pflanzenwachstums und deren praktische Anwendung. Landw. Jahrb. Bd. 32, s. 437.

—»— 1905. Über Giftwirkung von Fluornatrium auf Pflanzen. Flora Bd. 94, s. 330.

Lundegårdh, H. 1927. Betydelsen för växternas utveckling av ur rökgaser utfällda mängder av zink och bly i jorden. Medd. N:r 326 från Centralanst. f. Försöksväs. på Jordbruksomr.

—»— 1936. Investigations into the quantitative emission spectral analysis of inorganic elements in solutions. Lantbrukshögsk. Ann. Vol. 3, s. 49.

Mahorčič, H. 1936. Über die Rolle des Zinksulfats bei der Bodenbehandlung. Zeitschr. f. Pflanzenernähr., Düng. und Bodenk. Teil A., Bd. 43, s. 129.

Odén, S. 1916. Zur Frage der Azidität der Zellmembranen. Ber. d. d. bot. Ges., Bd. 34, s. 648.

—»— 1919. Die Huminsäuren. Kolloidchem. Beih. Bd. 11, s. 72.

Ost, H. 1896. Untersuchung von Rauchschäden. Chem. Zeitschr. Jahrg. 20, s. 165.

Pfeiffer, Th., Simmermacher, W. und Spangenberg, M. 1916. Die Löslichkeit verschiedener Phosphate und deren Ausnutzung durch Hafer und Buchweizen. 2te Mitt. Landw. Versuchs-Stat. Bd. 89, s. 203.

Pfeil, E. 1934. Ungünstige Bodenverhältnisse als Ursache für Pflanzenkrankheiten. Sorauer, Handbuch der Pflanzenkrankheiten, I: 2, 6ste Aufl. Berlin.

RABANUS, A. 1937. Beitrag zur laboratoriumsmässigen Prüfung von Holzschutzmitteln. Angew. Bot., Bd. 19, s. 579.

RECKENDORFER, P. 1930. Das Fluor und seine Beziehung zur Pflanze. Fortschr. d. Landwirtsch. Jahrg. 5, s. 481.

SCHARRER, K. und SCHROPP, W. 1934. Sand- und Wasserkulturversuche über die Wirkung des Zink- und Kadmium-Ions. Zeitschr. f. Pflanzenernähr., Düng. und Bodenk. Teil A, Bd. 34, s. 14.

SCHMITZ-DUMONT, W. 1896. Versuche über die Einwirkung von Fluorwasserstoff in der Atmosphäre auf Pflanzen. Tharandt. Forstl. Jahrb. Bd. 46, s. 50.

SCHWARTZ, G. 1929. Vorsicht bei Anwendung von Holzimprägnierungsmitteln im Gewächshaus. Gärtner Börse. Jahrg. 11, Nr. 17, s. 261.

SERTS, H. 1921. Über Wirkung von Fluorwasserstoff und Fluorsilizium auf lebende Pflanze. Tharandt. Forstl. Jahrb. Bd. 74, s. 1.

STOKLASA, J. 1928. Biochemische Methoden auf dem Gebiete der Pflanzenhygiene. ABDERHALDEN, Handb. d. biol. Arbeitsmeth. Abt. XI, Teil 3.

STORP, F. 1883. Über den Einfluss von Kochsalz- und Zinksulfathaltigen Wasser auf Boden und Pflanzen. Landw. Jahrb. Bd. 12, s. 795.

UNDENÄS, S. 1937. Ett försök med kopparsulfat mot gulspetssjuka. Lantbrukshögsk. Ann. Vol. 4, s. 99.

WAKSMAN, S. A. 1938. Humus, origin, chemical composition and importance in nature. 2nd ed. London.

WIELER, A. 1932 a. Pflanzenwachstum und Kalkmangel im Boden. Berlin.

—»— 1912 b. Die Acidität der Zellmembranen. Ber. d. d. bot. Ges. Bd. 30, s. 394.

WILLIS, L. G. 1939. Bibliography of references to the literature on the minor elements and their relation to plant and animal nutrition. 3d ed. Raleigh, N. C.

WÖBER, A. 1920. Über die Giftwirkung von Arsen-, Antimon- und Fluorverbindungen auf einige Kulturpflanzen. Angew. Bot. Bd. 2, s. 161.



Emil Kihlströms Tryckeri A.-B.
Stockholm 1941
18020